

【特許請求の範囲】

【請求項1】 発光体と、この発光体の表面から樹状部分に分岐した有機化合物により形成された発光体粒子において、

前記有機化合物は、前記樹状部分の規格化された発光ス *

$$\int dEL^2(E)A(2E) > 0.01(eV^{-2}) \quad \cdots(1)$$

但し、 $L(E)$ および $A(E)$ は、

【数2】

$$\int dEL(E) = \int dEA(E) = 1 \quad \cdots(2)$$

と規格化されているものとし、エネルギーE積分の範囲は、1 eVから10 eVの範囲であるものとする。を満たすことを特徴とする発光体粒子。

【請求項2】 前記発光体は、1次粒子である半導体超微粒子、希土類イオン又は有機色素化合物のいずれかであることを特徴とする請求項1記載の発光体粒子。

【請求項3】 前記発光体は、電界発光を示す化合物であることを特徴とする請求項1記載の発光体粒子。

【請求項4】 前記半導体超微粒子がスターバースト dendrimer 分子の存在下において製造されることを特徴とする請求項2記載の発光体粒子。

【請求項5】 請求項1乃至請求項4のいずれかに記載された発光体による組成物が基板表面にコートされた被覆層を電界発光又は光励起して作動させていることを特徴とする発光デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光電子デバイス、光通信デバイス、光スイッチデバイス等に用いられる光学材料、発光材料、非線形光学材料などへの適用可能な発光体粒子それを用いた発光デバイスに関する。

【0002】

【従来の技術】 現在、発光体超微粒子を用いた材料は光電子デバイス、光通信デバイス、光スイッチ等に用いられる光学材料、発光材料、非線形光学材料として期待されている。前記発光体超微粒子としては超微粒子半導体や、発光有機分子等が挙げられるが、これを光学材料として用いる場合、その発光超微粒子の粒子径が制御されて揃い、かつ粒子間の凝集、凝結などが防止されている、すなわち粒子が安定化されて存在していることが良好な発光特性を得るために必要である。また、光透過型で用いる場合には、透明性に優れていることも必要である。

【0003】 発光体としては半導体超微粒子、希土類イオンや有機色素分子等が挙げられ、発光超微粒子表面をポリマーでコートするという技術については、公知である。例えば、半導体超微粒子ではあらかじめその粒子表面をヒドロキシプロピルセルロースで処理した懸濁溶液

* ペクトルを $L(E)$ 、前記発光体部分の規格化された光吸収スペクトルを $A(E)$ (但し、 E はエネルギー) とするとき、条件式

【数1】

10 にスチレンを添加し、高剪断攪拌による懸濁重合を行い、ポリマーにコートされた粒子を得る、という方法 (高分子論文集、第40巻、697~702ページ、1983年)、硫化カドミウムなどの金属硫化物や酸化亜鉛などの金属酸化物の存在下、MMA (メチルメタクリレート) を溶解した水溶液中で亜硫酸水の添加により MMA の重合を実施し、生成する PMMA ポリマーでカプセル化するという方法 (高分子論文集、第34巻、413~420ページ、1977年) などが公知である。

20 【0004】 これら先行する技術は半導体超微粒子の前処理などの工程数が増え、複雑であるという難点があった。

【0005】 また前者の方法の如き、通常よく用いられるラテックス製造方法はミクロン程度以下の粒子径の有効な制御が困難であつた。また後者の方法によれば、溶出金属イオンと亜硫酸イオンとのレドックス反応で生じた亜硫酸ラジカルが開始剤となり、生成ポリマーの粒子への付着は生成ポリマー末端基と粒子表面の静電引力によることが知られているが、粒子表面電荷とポリマー末端電荷の組合せが条件に合う必要があるなどの欠点を有していた。

30 【0006】 ミクロンオーダーの半導体クラスターの表面原子を有機物と化学結合させることにより表面を安定化させる手法は例えば G i n d e l e (Appl. Phys Lett., 71 (1997) 2181) や M a h a m u n i (J. Appl. Phys., 73 (1993) 5237) らによるアルコキシシランを用いる方法や、チオフェノールを用いる方法が報告されているが、有機結合した化合物の機能を積極的に活用するまでには至っていない。

40 【0007】 また、これら発光材料の発光スペクトルは、通常、これら発光材料を励起するのに用いた光の波長に比べてかなり長波長化し、従って、可視短波長ないしは紫外域の発光を示す光デバイスを得ることは極めて困難であつた。しかるに、安価で制御性の良い光学材料を用いて、こういった短波長領域の発光を示す光デバイスを得る産業上の要求は近年ますます高まっており、記録媒体の書き込み・再生や微細加工等に用いる短波長レーザなどがその例として挙げられる。

50 【0008】 また、発光体微粒子を分散させた材料としては、例えば半導体超微粒子では従来 CdS、CdSe、CuCl などの半導体超微粒子がガラス中に分散し

たシャープカット色ガラスフィルターが高い非線形光学特性を有することが示され、超高速光スイッチ、メモリなどとして利用されうる非線形光学材料としても知られている。しかし従来のいわゆる熔融析出法により製造される半導体超微粒子分散ガラスにおいては、ドーブした半導体超微粒子の無輻射再結合緩和の原因とされている表面準位、不純物準位などを制御することが困難であった。

【0009】また、フォーカルポイントを有する有機化合物をランタノイドなどのイオンに配位させた化合物光デバイスへの応用も提案されている（特開平11-40871号、特開平11-323324号）が、これらの製造過程においては、通常、イオン交換反応が起こりやすく、化合物安定性の点では若干の問題がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上述の発光性化合物粒子の粒子径制御と安定化、さらには良好な発光特性を目的とした製造方法には、上記のようにいくつかの方法が提示されている。しかしながら、上述の各製造方法では、生成した粒子の凝集が避けられず、無制約的な二次粒子が生成し、発光体の濃度消光が避けられないという*

$$\int dEL^2(E)A(2E) > 0.01(eV^{-2}) \quad \dots(1)$$

但し、L(E)およびA(E)は、

【数4】

$$\int dEL(E) = \int dEA(E) = 1 \quad \dots(2)$$

と規格化されているものとし、エネルギーE積分の範囲は、1eVから10eVの範囲であるものとする。

【0014】を満たすことを特徴とする発光体粒子である。

【0015】また本発明によれば、前記発光体は、1次粒子である半導体超微粒子、希土類イオン又は有機色素化合物のいずれかであることを特徴とする発光体粒子である。

【0016】また本発明によれば、前記発光体は、電界発光を示す化合物であることを特徴とする発光体粒子である。

【0017】また本発明によれば、前記半導体超微粒子がスターバーストデンドリマー分子の存在下において製造されることを特徴とする発光体粒子である。

【0018】また本発明によれば、上記のいずれかに記載された発光体による組成物が基板表面にコートされた被覆層を電界発光又は光励起して作動させていることを特徴とする発光デバイスである。

【0019】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態について説明する。図1は本発明に係る発光体含有粒子の一例を示す模式構成図である。

* 問題があった。

【0011】本発明は、これらの事情にもとづいてなされたもので、まず第一に、従来の技術では困難であった発光体粒子の粒子径制御と安定化手段を提供するものである。

【0012】さらに、発光体を取り囲む樹状（超分岐構造）有機層により、発光体に極めて高度の光増感効果を付与する。加えて、発光体内のエネルギー移動過程を定量的に分子設計することにより、従来困難であった極めて短波長の光を高効率で放出できる発光デバイスを提供することを目的としている。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、発光体と、この発光体の表面から樹状部分に分岐した有機化合物により形成された発光体粒子において、前記有機化合物は、前記樹状部分の規格化された発光スペクトルをL(E)、前記発光体部分の規格化された光吸収スペクトルをA(E)（但し、Eはエネルギー）とするとき、条件式

【数3】

【0020】すなわち、発光体粒子1は、発光体2のから有機化合物3が栗の毬のように延在している。有機化合物3は、枝分かれ構造を有する複数の有機基が樹枝状に結合してなる構造を有する樹枝状分子である。また、有機化合物3は発光体2表面に共有結合ないしはイオン結合により結合している。

【0021】有機化合物3は、例えば核となる発光体2に共有結合あるいはイオン結合される基本単位である枝分かれ構造（例えばY字型）を有する有機基の手に、枝分かれ構造（例えばY字型）の有機基が結合し、さらにその枝分かれ構造（例えばY字型）の有機基の手に次の枝分かれ構造（例えばY字型）の有機基が結合する、というように枝分かれ構造を有する複数の有機基が、樹枝状に順次規則的に結合している構造（樹枝状構造）を有する樹枝状分子からなる。前記樹枝状分子からなる有機化合物3は、発光体2を均一な厚さで包囲することができるため、発光体粒子1同士で粒径を一定にし、かつ、これらの発光体粒子1同士の凝集を避けることができる。

【0022】すなわち、これらの構成により本発明は以下の形態に関するものである。

【0023】（1）発光微粒子はフォーカル部に共有結合ないしはイオン結合により有する樹状有機基を構成している。

【0024】（2）特に、イオウ、セレンなどの原子をフォーカル部に有する樹状有機基とカドミウム、亜鉛な

どのイオンを反応して得られた 1 次粒子である半導体超微粒子表面に樹状分子を共有結合により修飾せしめて得られる半導体超微粒子含有ナノカプセル粒子、または電界発光特性を有する化合物を含有するナノカプセル粒子。

【0025】(3) 半導体微粒子の場合、イオウ、セレンなどの VI a 族のイオンとカドミウム、亜鉛などの VII a 族イオンを反応せしめて合成した半導体微粒子をさらにイオウ、セレンなどの VI a 族原子をフォーカル部に有する樹状有機基とを反応せしめて得られた半導体超微粒子含有ナノカプセル粒子。

【0026】(4) (2) における半導体超微粒子が、少なくとも 2 世代以上の繰り返し単位を有する樹状化合物の存在下において合成される半導体微粒子含有ナノカ

* プセル粒子。

【0027】(5) (1) ~ (4) のいずれかの発光超微粒子含有ナノカプセル粒子が媒体中に分散しているポリマー組成物。

【0028】(6) (1) ~ (4) のいずれかの組成物が基板表面にコートされてなる発光層。

【0029】(7) (1) ~ (4) のいずれかの組成物が基板表面にコートされてなる被覆層からなる発光デバイスに関するものである。

【0030】そして、樹状部分の規格化された発光スペクトルを $L(E)$ 、発光体部分の規格化された光吸収スペクトルを $A(E)$ (但し、 E はエネルギー) とするとき、条件式

【数 5】

$$\int dEL^2(E)A(2E) > 0.01(eV^{-2}) \quad \dots(1)$$

を満たすような発光体含有ナノカプセル粒子である。但し、 $L(E)$ および $A(E)$ は、

※【数 6】

$$\int dEL(E) = \int dEA(E) = 1 \quad \dots(2)$$

$L(E)$ は発光スペクトル、 $A(E)$ は発光部分の規格化された光吸収スペクトル。ただし、 E はエネルギー。

と規格化されているものとし、エネルギー E 積分の範囲は、1 eV から 10 eV の範囲であるものとする。

【0031】また、本発明は、嵩高いフォーカルポイントを有するフラグメントにより発光微粒子の表面を保護することによりその凝集を制御し、且つ、その粒子径を調節することを可能にし、発光微粒子を取り囲む超分岐構造による光増感 (アンテナ) 作用を利用して効率よく励起エネルギーを捕獲し、さらに、ナノカプセル内で授受される励起エネルギー量子 (励起子) 間のマッチング条件を利用して、短波長化された光を高効率で放出することを可能にしたものである。

【0032】また、本発明に関わる発光体含有ナノカプセル粒子は発光超微粒子が有機化合物でコートされているという特徴を有し、その有機層の厚さを発光粒子間で一定にし、例えばナノメートル程度のナノカプセル粒子としてこれらの粒子間の凝集を避けて得ることができ、またその有機層の樹状構造による光増感効果により高効率で励起エネルギーを捕集することができ、さらに励起エネルギー量子の合成 (アップコンバージョン) を可能とした、高度な産業上にも実用的に使用できる材料として提供できる。

【0033】これらの種々のテーマについて、本発明者らは、まず、発光体含有ナノカプセル粒子の粒子径を効果的に制御しうる方法について鋭意検討したところ、特定の構造のフォーカルポイント (焦点的位置) を有する構造のフラグメントを発光体微粒子に共有結合をもって

反応させる方法を採用すれば、均一半径を有する安定な発光体超微粒子含有ナノカプセル粒子を生成させることができる方法を発見するに至った。

【0034】以下、本発明の構成について詳細に説明する。

【0035】ここではまず、特に、発光体として半導体微粒子を用いる場合について説明する。具体的には元素の周期律表第 II ~ VI 族元素化合物半導体超微粒子を取り上げるが、本発明の半導体超微粒子はこれらに限られるものではなく酸化物半導体超微粒子や第 III ~ V 族化合物半導体超微粒子、第 IV ~ VI 族化合物半導体超微粒子にも適用できることは明らかであり、また光吸収において直接遷移型半導体については特に有効である。

【0036】なお、II ~ VI 族元素化合物としては、CdS、CdSe、ZnSe、CdTe、ZnO、ZnS、ZnTe、HgS、HgSe 等が挙げられ、IV ~ VI 族化合物としては、GaAs、InP、InSb、GaSb 等が挙げられ、IV ~ VI 族化合物の例として、PbS、PbSe、SnTe 等が挙げられる。

【0037】まず周期律表における第 II 族元素化合物、不飽和結合を有する単官能基性モノマー、複官能基性モノマーを適当な溶媒に溶解させた溶液を調製する。II 族元素化合物としては特に限定するものではないが、過塩素酸カドミウム、硝酸カドミウム、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛等が好ましく、用いる溶媒に溶解するものであれば特に制限はなく、結晶水を含むものであってもよい。

【0038】また反応に用いる溶媒としては第2族元素化合物、及び樹状化合物が溶解できるものであれば特に制限はないが、好ましくは水あるいは比較的極性の大きな非水溶媒、例えばアセトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、メタノール、エタノール、THFなど、あるいはこれらを含む混合溶媒が用いられる。II族元素化合物としては、このような液相中で1モル/リットル以下、好ましくは 10^{-6} ～ 10^{-1} モル/リットルの濃度の溶液にすることが望ましい。

【0039】本発明において発光微粒子と有機結合を生じさせる樹状有機化合物を反応液内に共存させる濃度としては、使用する半導体化合物の0.0001～100倍のモル濃度が好ましい。なお、単官能基性モノマーと複官能基性モノマーの濃度の比としては、単官能基性モノマー100モルに対して、複官能基性モノマー100%～0.1%モル、好ましくは、10%～1%モルである。これらの単官能基性モノマーと複官能基性モノマーはあらかじめ混合させておいても、反応中に徐々に加えてもよく、また加える単官能基性モノマーと樹状有機化合物の種類を反応の進行とともに順次変えてもよい。

【0040】また、あらかじめ半導体超微粒子を合成した後に、反応部位を有する樹状有機化合物を共存させ、半導体超微粒子の修飾を行い半導体超微粒子含有ナノカプセル粒子を生成させてもよいことはいうまでもない。その際、予め半導体超微粒子を合成するにあたり、例えばAdv. Mater. 10, 1083 (1998)に示されるようなスターバーストタイプのデンドリマーを共存させておいても構わない。この時適当なスターバーストデンドリマーの具体例を挙げるとアルドリッチより販売されているStarburst (PAMAM) のGeneration 2以上が望ましい。

【0041】第VI族元素化合物は、硫化ナトリウムや、硫化水素、セレン化水素などの水素化物ガスや硫化水素ナトリウム、あるいはビス(トリメチル)セレンウムなどを溶解させた溶液を用いる。

【0042】最も一般的には、上記、第II族元素化合物、及び第VI族元素化合物、または第VI族元素を有する樹状化合物を徐々に添加してゆく。この際反応効率を上げる点から、溶液を激しく攪拌しながら行うことが好ましい。反応時間は、例えば、促進剤添加の有無、目的とする反応物の濃度等、樹状化合物の嵩高さなどにより異なり一概には言えないが、数分から、嵩高い樹状分子で

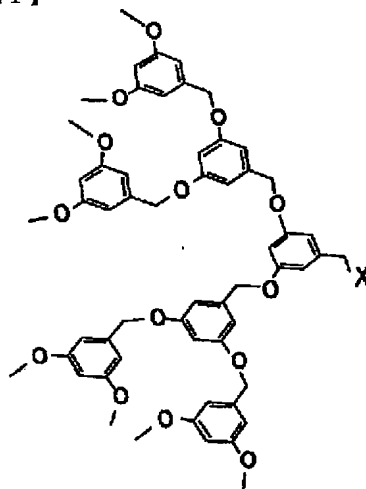
は数日から1週間以上を要する場合もある。

【0043】また必要であれば、半導体超微粒子の生成を促進し、安定化するような、不対電子を含んだ窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含む化合物、例えばヘキサメチルホスホルアミド、ピリジン、テトラメチル尿素のようなアミノ化合物(不飽和基を含んでいてもよい)や、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチルエチレンジアミンを反応をさせる液相中に事前に加えてもよいし、反応途中に加えても構わない。

【0044】本発明においては、発光超微粒子表面にフォーカルポイントを有する有機基を反応せしめたことにより被覆安定化されることによって極めて粒子径の制御された(凝集の防止された)望ましい1次粒子が生ずる。

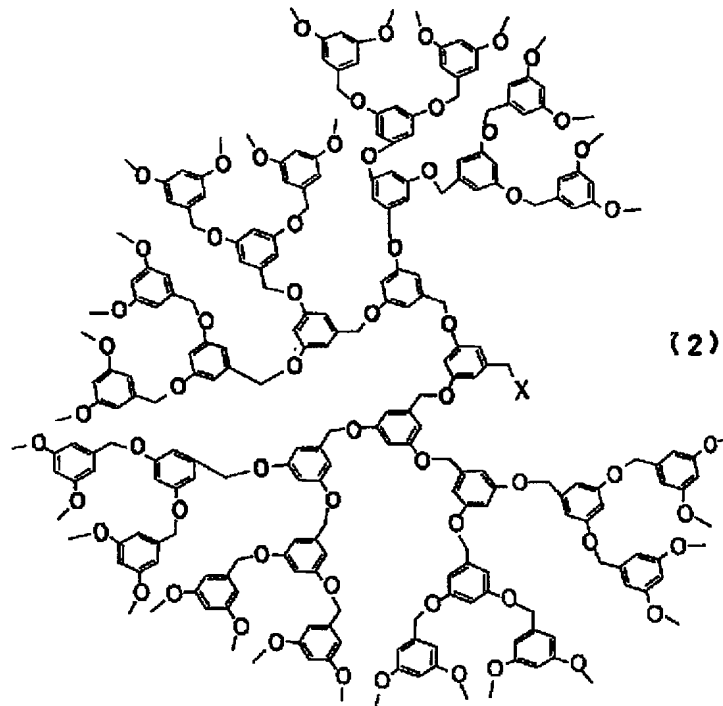
【0045】本発明において樹状化合物とはいかなるものでも構わない。しかるにフォーカル部に微粒子と反応しうる元素を安定に導入するためには、いわゆるコンバージョン法により合成されたデンドロンを用いることが好ましく、具体的には、「DENDRITIC MOLECULES: CONCEPTS, SYNTHESIS, PERSPECTIVES」(G. R. NEWKOME, C. N. MOOREFIELD, and M. F. VOGTLE, VCH, 1996)に示されるような化合物が上げられるが、具体的には、化1及び化2に示すような構造が望ましく、さらには繰返し周期が3世代以上であることが望ましい。

【化1】



(1)

【化2】



その他の合成方法としては、樹状構造を有しない化合物を目的発光分子又は微粒子に有機結合により修飾させ、しかる後にその修飾分子をハロゲン化などの手法で活性化させ樹状構造を構築していくことも可能である。

【0046】本発明に用いられる発光体の配位子は、超分岐(hyperbranch)構造を有する。ここで超分岐なる用語は、換言すれば樹枝状分岐のことであり、具体的には、C. J. Hawker et al, J. Chem. Soc. Commun. (1990) 1010, D. A. Tomalia et al, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 29 (1990) 138, C. J. Hawker et al, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 7638, J. M. J. Frechet, Science 263 (1994) 1710、あるいは柿本雅明; 化学, 50巻, 608頁(1995)等の文献に詳述されているデンドリマー構造に代表される概念であるが、その構造の分子量に特に制限はない。また、ここで言う超分岐構造は、1つのフォーカルポイント(focal point、焦点)を有する。本発明におけるフォーカルポイントとは、樹枝状分岐の開始点、即ち、樹枝状構造の任意の枝の末端から分岐の収束方向に分子鎖を逆行した場合の最後の分岐点を意味する。

【0047】本発明の超分岐構造においては分岐点の数に制限はなく、極端な場合、上記のデンドリマー関係の諸文献で第一世代(1st generation)と称するフォーカルポイントのみを分岐点とする構造をも含む。

【0048】本発明に用いられる発光体の配位子は、超

分岐構造のみから構成されていても、超分岐構造の任意の位置(例えばフォーカルポイント末端、分岐末端、超分岐構造中)に任意の化学構造を含有していても構わない。かかる任意の化学構造とは、例えばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキレン鎖、アルコキシ基、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテル鎖、ポリジメチルシロキサン等のシロキサン鎖等の脂肪族構造、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基、フェニレン基等の芳香環、ハロゲン原子、リン原子、水酸基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基、エステル基、アミド基、アンモニウム、ホスホニウム等のオニウム陽イオン等が挙げられる。本発明に用いられる配位子のうち、超分岐構造を有する配位子が最低1つ含まれるのが望ましいが、発光体含有ナノカプセルの非凝集伸縮損なわない限りにおいて任意の配位子を併用しても構わない。

【0049】本発明に用いられる発光体の配位子における超分岐構造の第一の役割は発光体間の凝集を抑制する空間排除効果であるので、一定の空間を占有しナノカプセルが含まれるマトリクスへの相溶性を有する限りにおいて、超分岐構造の化学構造に制限はない。但し、該超分岐構造が芳香環を有する場合、発光体が極めて強い蛍光能を発揮し、本発明のナノカプセル及びこれを用いた部材を有効に発光させる場合がある。これは、芳香環は主に紫外領域に強い吸収帯を有することに起因する。

【0050】即ち、芳香環を有する超分岐構造が吸収する光のエネルギーが発光超微粒子に輸送され、該発光体を有効に励起し蛍光を発生せしめる機構(増感効果)が想定される。かかる増感効果は従来より知られている

30

40

50

(例えば、S. P. Tanner et al., J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 706, Y. Okamoto et al., Macromolecules 14 (1981) 17, N. Sabbatini et al., Coord. Chem. Rev. 123 (1993) 201等参照)が、本発明においては、特に超分岐構造が芳香環を有する場合、半導体超微粒子をはじめとする発光超微粒子に対する超分岐構造の極めて強力な増感効果が汎用のマトリクス中でも保持され、かつ優れた相溶性を示すという極めて優れた効果を発現する。

【0051】かかる増感効果の点で好ましい芳香環構造としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環等の炭化水素芳香族環、フラン環等の含酸素芳香族環、ピリジン環、キノリン環、ピロール環等の含窒素芳香族環、チオフェン環等の含硫黄芳香族環が例示できる。中でもベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等の炭化水素芳香族環は特に有効である。

【0052】また、増感効果の点で好ましい超分岐構造の具体例としては、ポリ(ベンジルエーテル)、ポリ(フェニレンエーテル)、ポリ(ナフチレンエーテル)等の芳香族ポリエーテル構造、ポリ(ヒドロキシ安息香酸)、ポリ(ヒドロキシナフタレンカルボン酸)等の芳香族ポリエステル構造、ポリ(アミノ安息香酸)、ポリ(アミノナフタレンカルボン酸)等の芳香族ポリアミド構造、ポリフェニレンスルフィド、ポリナフチレンスルフィド等のポリアリーレンスルフィド構造、ポリフェニレン、ポリフェニルアセチレン、ポリフェニレンビニレン等の共役芳香族高分子構造、芳香族ポリカーボネート、芳香族ポリエステルカーボネート、芳香族ポリイミド*30

*ド、芳香族ポリアミドイミド、芳香族ポリウレタン、芳香族ポリウレタンウレア、芳香族ポリウレア等が例示できる。これらの例示構造のうち、複数種が1つの超分岐構造中に共存していても差し支えなく、また、本発明に用いられる発光体含有ナノカプセル粒子は、超分岐構造を含有する配位子を複数種含んでいても差し支えない。更に、本発明のポリマー組成物、発光層、被覆層は、複数種の発光体含有ナノカプセル粒子を含有していても構わない。

【0053】本発明に用いられる発光体含有ナノカプセル粒子を構成する超分岐構造を含有する配位子は、増感効果の点で、該超分岐構造のフォーカルポイントに芳香環を有することが望ましい。これは、配位子の吸収した光エネルギーが発光超微粒子に円滑に移動することを助けるためである。

【0054】本発明における発光体含有ナノカプセル粒子の発光特性は、発光超微粒子と樹状配位子の組合せ、特にその吸収・発光スペクトルの組合せによって決定される。これは、例えば配位子の超分岐構造を光励起したとき、まずエネルギーは配位子の励起状態の形で蓄えられ、次いでそのエネルギーが発光微粒子に移動して配位子は基底状態に微粒子は励起状態に遷移し、最後に微粒子が基底状態に戻る際に光を放出するという過程を経るからである。最初の配位子の光励起は配位子の光吸収スペクトルで、最後の微粒子の発光は微粒子の発光スペクトルでその波長と効率ほぼ決まるが、中間のエネルギー移動の速度定数*k*はいわゆるフェルスターの公式(Th. Foerster Ann. Phys. (Leipzig) 2 (1918) 55) :

【数7】

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} J^2 \int dE L(E) A(E) \quad \dots(3)$$

L(E)は発光スペクトル、A(E)は光吸収スペクトル。ただし、Eはエネルギー。

によって、よく記述されることが知られている。従って、配位子の発光スペクトルL(E)と微粒子の吸収スペクトルA(E)のピーク位置がよく一致した場合に(かつ、エネルギー移動を引き起こす相互作用Jが十分強い場合に)効率的なエネルギー移動が起こって、高効率で微粒子からの発光が起きることが期待される。

【0055】ところで、通常、発光体は吸収した光よりも長波長(低エネルギー)の光を放出するため、上で述べた機構によって最終的に微粒子から放出される光は最初に配位子を励起した光に比べて長波長シフトする。そ

のため、本発明で想定しているような発光体含有ナノカプセルの構成では、通常、紫外域あるいはその近傍に及ぶような短波長の光を発光させることは極めて困難である。

【0056】本発明者らは、上記樹状配位子から発光微粒子への励起エネルギー伝達の機構を理論モデルを用いて鋭意検討した結果、配位子が2光子分の励起エネルギーを同時に微粒子に渡すエネルギー移動の速度定数が、エネルギーEの積分

【数8】

$$\int dEL^2(E)A(2E)$$

…(4)

L(E)は発光スペクトル、A(E)は発光部分の規格化された光吸収スペクトル。ただし、Eはエネルギー。

に比例する形で与えられることを見出した。ここで、L(E)は樹状配位子部分の発光スペクトル、A(E)は*

$$\int dEL(E) = \int dEA(E) = 1 \quad \text{【数9】} \quad \dots(2)$$

L(E)は発光スペクトル、A(E)は発光部分の規格化された光吸収スペクトル。ただし、Eはエネルギー。

と規格化されているものとし、エネルギーE積分の範囲は、1 eVから10 eVの範囲であるものとする。 ※【0057】そして、条件 ※【数10】

$$\int dEL^2(E)A(2E) > 0.01(eV^{-2}) \quad \dots(1)$$

L(E)は発光スペクトル、A(E)は発光部分の規格化された光吸収スペクトル。ただし、Eはエネルギー。

が満たされるとき、このエネルギー移動は 10^{-9} 秒程度以下の高速で起こり、従って樹状配位子から微粒子発光体への2光子の同時(アップコンバージョン)エネルギー移動が高効率で起こり、その過程により励起エネルギー量子が高エネルギー化され、微粒子から短波長の光が放出されることを理論モデルのシュミレーションにより見出した。

【0058】即ち、この検討に基づくナノカプセル設計指針により、配位子としては従来の芳香環等からなる超分岐構造をそのまま用い、励起エネルギーとしても従来のエネルギー領域を用い、微粒子発光体の吸収(ならびに発光)スペクトルを適当に(従来よりかなり短波長側に)選ぶことによって、従来より遥かに短波長の光を放出する発光体含有ナノカプセル粒子を得ることができる。

【0059】配位子として芳香環を含むような樹状構造を用いる場合、典型的に、その吸収スペクトルは波長250～300 nm付近に、発光スペクトルは波長300～350 nm付近にピークを持つ。従って、上の条件式を満足させるためには、微粒子発光体の光吸収波長が150～200 nm付近にあればよい。微粒子発光体として半導体超微粒子を用いる場合、その吸収ならびに発光波長を決める励起エネルギーギャップの大きさは、通常、微粒子半径が小さくなるほど大きくなることが知られている(L. E. Brus, J. Phys. Chem. 90 (1986) 2555; Y. Kayanuma, Phys. Rev. B 38 (1988) 9797; D. L. Ou and A. B. Seddon, Phys. Chem. Glasses, 39 (1998) 154)。そこで、適当な材料と適当な微粒子半径を選ぶことにより、該マッチング条件を満足させることも可能で

ある。

【0060】以上、発光微粒子として半導体超微粒子を用いる場合に関して述べたが、該条件を満足させることができれば、発光微粒子として希土類イオンや有機発光色素などどのようなものを用いても同様の効果が期待できることは言うまでもない。

【0061】発光体として電界発光する分子に関しては、その特性を有していればいかなるものでも構わないが、例えば、キナクリドン誘導体、ルブレン誘導体、クマリン誘導体、DCM誘導体などの有機色素がある。通常これらの化合物はアルミニウムキノリン錯体等のホストに対し微量ドーピングすることで高い発光強度を得ており、単体では濃度消光現象のため十分な発光強度は得られない。しかし、発光分子を包み込むような樹状構造の置換基を導入することで発光中心である分子間の距離を離すことができ、その発光強度は希薄溶液中と同じように濃度消光の影響は低減できる。そこで、樹状有機物を電界発光分子に導入することで、十分な分子間距離を保つことができ、効率の高い発光を得ることができる。

【0062】また、樹状構造配位子による増感(アンテナ)作用や、2量子分の同時エネルギー移動による発光波長の短波長化も上と同様に期待できる。さらには、スピンコート法等の簡便な方法による薄膜形成も可能である。

【0063】本発明に用いられる希土類錯体の配位子は、希土類陽イオンへの配位官能基を有する。ここで配位官能基とは、錯体中の希土類陽イオンとクーロン力又は配位結合により相互作用を有する官能基である。

【0064】かかる配位官能基としては、カルボキシル基、β-ジケトン基、スルホン酸基、リン酸基、亜リン酸基、次亜リン酸基、チオ酸基(—COSH)、ジチオ

酸基（-CSSH）、キサントゲン酸基、硝酸基等の酸性基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基等の水酸基、ケトン基やエステル基等のカルボニル基、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、ニトロ基、ニトリル基（シアノ基）、イソニトリル基等の窒素含有官能基、ピロール環、ピリジン環、チオフェン環、チアゾール環等の含窒素又は含硫黄芳香環、メルカプト基（チオール基）、ジスルフィド基、スルフィド基、イソチオシアネート基、チオカルバメート基等の硫黄含有官能基、ホスフィン基等の3価リン原子官能基、セレンール基、ジセレンイド基、セレンイド基等のセレン含有官能基等を例示できる。

【0065】このうち、錯形成能力の点で好適なのは、カルボキシル基、 β -ジケトン基、スルホン酸基、リン酸基、キサントゲン酸基等の酸性基、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、ニトリル基等の窒素含有官能基、メルカプト基、ジスルフィド基、スルフィド基、チオカルバメート基等の硫黄含有官能基、フェノール性水酸基等である。

【0066】中でもカルボキシル基、 β -ジケトン基等の酸性基、カルボキシレート基、3級アミノ基、メルカプト基、ジスルフィド基、スルフィド基、チオカルバメート基等の硫黄含有官能基、フェノール性水酸基等がより好ましく、カルボキシル基、 β -ジケトン基等の酸性基、メルカプト基等の硫黄含有官能基等が更に好ましく、カルボキシル基が最も好ましい。

【0067】上記に例示された希土類陽イオンへの配位官能基は、1つの配位子中に任意の数、任意の組合せで存在してもよく、一連の該官能基群が希土類陽イオンの配位座を効率よく占める意図で配置され優れた錯体安定性を示す場合がしばしばある。但し、希土類陽イオンへの配位効率の点から、1つの配位子中に存在する該官能基の数は、1~30とするのが適当で、好ましくは1~20、更に好ましくは1~15、最も好ましくは1~10である。また、隣接する該官能基は、0~10の直列結合した原子で隔てられているのが望ましく、この直列結合した原子の数は、より好ましくは0~7、更に好ましくは0~5、最も好ましくは0~3である。

【0068】このように優れた錯体安定性を示す一連の該官能基群の構造例としては、エチレンジアミン4酢酸（通称EDTA）、ジエチレントリアミン5酢酸（通称DTPA）、あるいは1, 4, 7, 10-トリ（アセティックアシッド）テトラアザシクロデカン（通称DOTA）等のポリアミノカルボン酸類、ポルフィリン環、プロトポルフィリン環、エチオポルフィリン環、メソポルフィリン環等のポルフィリン類に代表されるポリ含窒素芳香環類が挙げられる。

【0069】希土類陽イオンへの該配位子においては、配位官能基と超分岐構造のフォーカルポイントとが0以上10以下の直列原子を介して結合していることが好ま

しい。これは、分岐開始点である該フォーカルポイントが錯体中心に配位し樹枝状の超分岐が錯体の外側に伸びる状況が、前記空間排除効果の効率、及び前記の増感効果による励起エネルギーの希土類陽イオンへの輸送効率の2点で好ましいためである。

【0070】なお、ここで言う直列原子とは直鎖状構造であり、その構成元素に制限はない。該直列原子の数が10以上であると、前記の空間排除効果と増感効果が低下する場合があるので、好ましくはこの数は7以下、より好ましくは5以下、さらに好ましくは2以下、最も好ましくは0（即ち、配位官能基が超分岐構造のフォーカルポイント原子に直接結合）である。

【0071】本発明に用いられる希土類錯体は、希土類陽イオンと配位子中の配位官能基との間のクーロン力（イオン結合）又は配位結合によりなる。イオン結合の生成は陰イオンの交換反応により可能である。より具体的には、ランタノイド陽イオンの蟻酸、酢酸、シュウ酸、プロピオン酸等のカルボン酸との塩、あるいは塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンとの塩等と、配位子あるいは配位子の塩（例えばナトリウム塩、カリウム塩等）とを混合して行われる。

【0072】上記錯体において、金属陽イオンの正電荷を中和する対陰イオンは全て超分岐高分子構造を有する配位子となっていることが望ましい。何故ならば、比較的小さな陰イオン、例えばフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハロゲン化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、蟻酸イオン、酢酸イオン、シュウ酸イオン等の一般的に広く用いられる陰イオンの残留は、前述の空間排除効果を低下させるためである。

【0073】従って、上述の陰イオン交換反応によりかかる錯体を製造する場合、ランタノイド陽イオンと配位子の当量関係を正確に制御することが望まれる。但し、該陽イオンに対し過剰当量の配位子を作用させても生成物には所望の錯体が含まれているので本発明の効果が得られる場合もある。希土類陽イオンへの水和等による蛍光能低下を抑制する目的で、希土類錯体の調製時にトリ-n-オクチルホスフィンオキシド（TOPO）等の配位性化合物を添加しても良い。

【0074】このようにして製造された発光体含有ナノカプセル粒子を含む溶液をキャストシフィルムなどにすることも可能であり、また溶媒をエバポレーションや減圧蒸留などの方法により取り除き、そのまま材料として用いてもよい。

【0075】また得られた溶液に分散材料の媒体として下記のポリマー成分を溶解して所望の分散材料を形成してもよい。かかる分散材料を調製する方法としては、得られたナノカプセル含有溶液やその濃縮液に溶解する媒体材料を溶解させ、溶媒を除去しながら目的の形態を得る方法や、濃縮液や粉体に媒体材料と相溶するもう一つ

10

20

30

40

50

の溶媒を混合し、溶媒を除去しながら目的の形態を得る方法等が挙げられる。これらの分散材料はさらに圧縮したり、溶融させたり、また溶液の状態でスピンコーティング等コーティングして被覆層としたり、射出形成などの成形方法によりフィルム、シートを初めとする所望の形態に形成することもできる。また形成した薄膜などを、ドライエッチング等一般に知られた方法でさらに加工して所望の形態の素子にすることもできる。

【0076】さらには樹状構造化合物の置換基として酸に不安定な基を導入しておくことにより得られた発光ナノカプセル自体にパターンニング特性を付与することも可能である。この場合、いわゆる化学増幅型レジストと同様の組成化合物の適用が可能である。

【0077】分散材料の媒体としてポリマーを用いる場合は素子の用途に応じてポリマーを選択すればよく、特に制限はないがフィルムやファイバー等の形態にした場合の光学材料としての用途のためには、透明性を有し、成形し易いポリマーであることが望ましい。

【0078】具体的な好ましい例としてはポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリ(2-ヒドロキシエチル)メタクリレート、ポリカーボネイト、ポリスチレン、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、塩化ビニルと酢酸ビニルの共重合ポリマー、スチレンとアクリロニトリルの共重合ポリマー、ポリアミド、ポリアミド、これらのブロックコポリマー、または混合物などが挙げられる。また、光硬化性樹脂や熱硬化性樹脂を用いることもできる。さらに目的に応じ、ポリフェニレンビニレン、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフルオレン、ポリピニルカルバゾールや誘導体などの導電性又は発光性ポリマー類を用いることも可能である。また、必要に応じ、界面活性剤、その他の組成を添加することも可能である。

【0079】このようにポリマー媒体中に発光体ナノカプセル粒子を分散させた後、加熱処理を施すことも好ましい態様である。その場合、加熱する時間は数分～数十時間程度であり、好ましくは、1時間～12時間程度が特に好ましい。かかる処理における雰囲気としては特に制限はないが、好ましくは窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性雰囲気中、もしくは真空中でもよい。加熱する温度は特に制限はないが、好ましくは40度から用いるポリマーの分解温度以下が特に好ましい。

【0080】

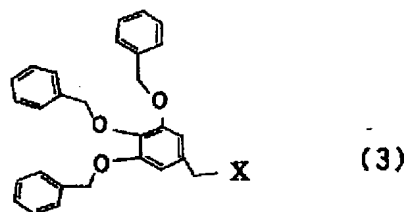
【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。

【0081】(合成例1) 臭化ベンジル8.36gと没食子酸メチル3.0gをアセトン50mlに溶解し、8.77gの炭酸カリウムと3.25gのヨウ化カリウム、18-6クラウンエーテルを50mg添加し、窒素雰囲気下で20時間加熱還流を行った。反応液をろ過後、アセトンをエバポレータで留去し、残留物を酢酸エ

チルに溶解し、水で3回洗浄後有機相を硫酸ナトリウムで乾燥した。酢酸エチルより再結晶化することにより3, 4, 5-トリベンジルオキシ安息香酸メチルを5.76g得た。

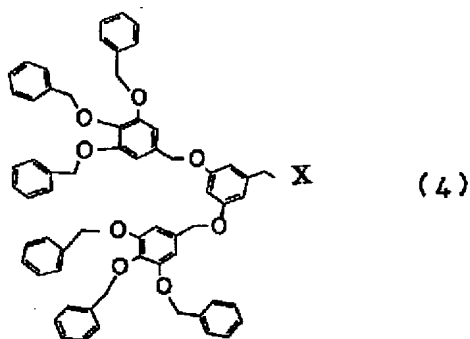
【0082】3, 4, 5-トリベンジルオキシ安息香酸メチルをTHF40mlに溶解し、水素化リチウムアルミニウム0.5gを加えたTHF30ml中に、30分かけて添加した。1昼夜反応させた後、0.25Nの塩酸100mlを加えた後、酢酸エチルで抽出を行った。有機相を重炭酸ナトリウム2%水溶液で1回、水で2回洗浄しエバポレートアップすることにより4.23gの3, 4, 5-トリベンジルオキシベンジルアルコールを得た。得られた3, 4, 5-トリベンジルオキシベンジルアルコール3.5gと四臭化メタン3.4gをTHF10mlに溶解し、トリフェニルホスフィン2.69gを徐々に加えた。水に於けて酢酸エチルで抽出し、エバポレートアップ後、混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーでトルエン展開により分離し3, 4, 5-トリベンジルオキシベンジルブロマイドを2.63g得た。3, 4, 5-トリベンジルオキシベンジルブロマイドを200mgとチオ尿素0.034gをDMSO5mlに溶解し1昼夜反応させた。反応液を10wt%水酸化ナトリウム水溶液に於け、攪拌後1Nの塩酸で中和してpH3~4とした。得られた沈殿をろ過することで3, 4, 5-トリベンジルオキシベンジルメルカプタンD1(化3でX=SH)が得られた。

【化3】



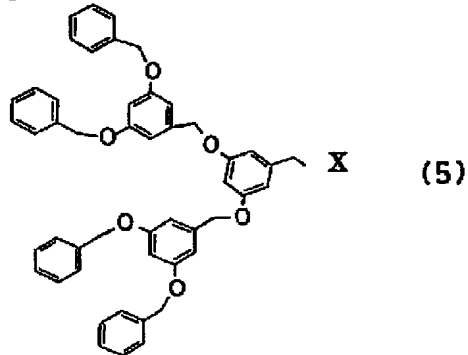
(合成例2) 合成例1で合成した3, 4, 5-トリベンジルオキシベンジルブロマイドと3, 5-ジヒドロキシベンジルアルコールを2:1のモル比割合で合成例1に示す合成方法で反応させ、3, 4, 5-トリベンジルオキシベンジルアルコールを合成した。さらに3, 5-ジベンジルオキシベンジルアルコールを合成例1に示す方法で臭素化し得られた3, 5-ジヒドロキシベンジルブロマイドを3, 5-ジヒドロキシベンジルアルコールと2:1のモル比で炭酸カリウム存在下で反応させ、この反応を繰り返し、最後にベンジルアルコール部分を臭素化することによりチオ尿素と反応させ、化4(X=SH)に示すフォーカル部分がメルカプタンであるデンドロンD2を得た。

【化4】



(合成例3) ベンジルブロマイドと3, 5-ジヒドロキシベンジルアルコールを2 : 1のモル比割合で合成例1に示す合成方法で反応させ、3, 5-ジベンジルオキシベンジルアルコールを合成した。さらに3, 5-ジベンジルオキシベンジルアルコールを合成例1に示す方法で臭素化し、得られた3, 5-ジヒドロキシベンジルブロマイドを3, 5-ジヒドロキシベンジルアルコールと2 : 1のモル比で炭酸カリウム存在下で反応させ、この反応を繰り返し、最後にベンジルアルコール部分をチオ

【化5】



(溶液調製) 硝酸カドミウム6水和物を61. 6mgをメタノール2. 5g/THF2. 5gの混合液に溶解して溶液Aとした。ビス(トリメチルシリル)セレンウム45. 0mgをメタノール2. 5g/THF2. 0g/水0. 5gに溶解して水溶液Bを調製した。D1 88. 4mgをメタノール2. 5g/THF2. 5gに溶解し溶液Ds1とした。同様にD2、D3それぞれ194mg、150mgをメタノール2. 5g/THF2. 5gに溶解した溶液を調製しDs2、Ds3とした。

【0083】(実施例1) 溶液A1. 25g、溶液B0. 25gと溶液Ds1を2. 5g混合し、ミックスロータで3日間攪拌した。この溶液に波長280nmの紫外光を照射すると、波長250nm付近にピークをもつ蛍光が観測(SLM-Amino8100蛍光分光器で測定)された。この蛍光は、D1の共有結合により付加しているセレン原子とカドミウムイオンにより形成され

た半導体超微粒子CdSeからのものと推測され、半導体超微粒子の励起エネルギーギャップの大きさとその半径の対応関係(L. E. Brus, J. Phys. Chem. 90 (1986) 2555; Y. Kayanuma, Phys. Rev. B38 (1988) 9797; D. L. Ou and A. B. Seddon, Phys. Chem. Glasses, 39 (1998) 154)から、半導体超微粒子CdSeの半径は約1nm以下であることが想像される。

10 【0084】(実施例2) アルドリッチより購入したstarburst (PAMAM) dendrimer generation 3の 1×10^{-4} Mメタノール溶液を調整し、G3とした。G3を3mlとり、そこへ実施例1で用いた溶液A、Hを各1. 25g、0. 25gずつ交互に添加した。1時間攪拌した所でDs2を2. 0g添加し、1週間ミックスロータで攪拌した。この溶液Xに波長280nmの紫外光を照射すると、波長230nm付近にピークをもつ蛍光が観測された。

20 【0085】この蛍光は、D2の共有結合により付加しているセレン原子とカドミウムイオンにより形成された半導体超微粒子CdSeからのものと推測され、半導体超微粒子の励起エネルギーギャップの大きさとその半径の対応関係から、半導体超微粒子CdSeの半径は約1nm以下であることが想像される。

【0086】(比較例1) 実施例2で用いた(デンドロンD2を含むと考えられる)溶液Ds2に波長280nmの紫外光を照射すると、波長330nm付近にピークをもつ蛍光が観測された。このときの蛍光スペクトルと、同じ溶液Ds2に対して(島津製作所UV-160Aを用いて)測定した紫外可視吸収スペクトルを図2に示す。

30 【0087】(比較例2) 実施例2で用いた溶液Xに波長180nmの紫外光を照射すると、波長230nm付近にピークをもつ蛍光が観測された。この蛍光は、D2の共有結合により付加しているセレン原子とカドミウムイオンにより形成された半導体超微粒子CdSeが照射された紫外光によって直接励起されて発光したものと推測される。このときの蛍光スペクトルと、同じ溶液Xに対して測定した紫外可視吸収スペクトルを図3に示す。

40 【0088】上記の実施例2、比較例1、2から、実施例2で用いた溶液Xに波長280nmの紫外光を照射したときに起きている光化学過程について次のような機構が推測される。まず、波長280nmの紫外光により、デンドロンD2のおそらく芳香環が光励起され、次にその励起エネルギーがD2と共有結合した半導体微粒子CdSeに伝達され、最終的に半導体微粒子CdSeから発光が起きる。このような光化学過程が実際に実現しているためには、デンドロンD2から半導体微粒子CdSeへのエネルギー移動が十分に迅速に起きている必要がある。図2に見られるデンドロンD2の蛍光スペクトル

Lと、図3に見られる半導体超微粒子CdSeの吸収スペクトルAから(4)式の積分を数値的に評価してみると、 0.05 eV^{-2} という値が得られ、条件式(1)を満足して、2励起子の同時移動が十分高速で起きていることが推測される。その結果として、励起波長よりも短波長(高エネルギー)の発光が起きるといふ、いわゆるアップコンバージョン(多光子合成)過程が実現した。

【0089】(実施例3)溶液A1.25gにDs₃を2.5g添加し1週間攪拌した後、溶液Bを0.25gずつ1.0g添加した。得られた溶液をポリビニルアルコールの1%水溶液5gに徐々に添加し、白濁が生じたところで、水を2g添加し、透明の溶液を得た。この溶液をスピコートでガラス基板上に薄膜を形成し、波長280nmの紫外線を照射することにより、波長約230nm付近の紫外線発光が観察された。

【0090】(実施例4)溶液A1.25gにDs₃を2.5g添加し1週間攪拌した後、溶液Bを0.25gずつ1.0g添加した。得られた溶液をPVKのジクロロベンゼン1%溶液5gに徐々に添加し溶液Eを得た。この溶液をスピコートでガラス基板上に薄膜を形成し、波長280nmの紫外線を照射することにより、波長約230nm付近の紫外線発光が観察された。

【0091】(比較例3)実施例1で調整した溶液A、Bを2mlずつ交互に攪拌しながら混合したところ、黄色い沈殿が生じ、波長280nmの紫外線を照射しても発光は観測されなかった。これは発光体クラスターが凝集してしまったためと考えられる。

【0092】(比較例4)実施例1で調製した溶液A、Bを2mlずつ交互にPVA0.005mol/l溶液に添加した。溶液は黄色になり、数日間攪拌後、波長280nmの紫外線を照射したが発光は観測されなかった。これは発光体クラスターが凝集してしまったためと考えられる。

【0093】(比較例5)実施例2で用いた溶液Bの代わりに、硫化ナトリウム9水和物48.0mgをメタノール2.5g/THF2.0g/水0.5gに溶解した溶液Cを調製した。それ以外は実施例2と全く同様に、溶液G3、A、C、Ds₂を用いて(溶液Xの代わりに)溶液Yを調整した。この溶液Yに波長280nmの紫外光を照射すると、波長330nm付近にピークをもつ紫外線ならびに青い発光が観測された。このとき、前者は紫外線で励起されたデンドロンD₂自身からの蛍光、後者は半導体超微粒子CdSへ1励起子エネルギー移動が起きた後のCdSからの発光と考えられ、デンドロンからCdSへの2励起子エネルギー移動とそれに続くCdSからの紫外線発光は殆ど起きていないと推測される。

【0094】実際、半導体超微粒子CdSに対応する吸収スペクトルと図2に見られるデンドロンD₂の蛍光ス

ペクトルとを用いて(4)式の積分を数値的に評価してみると、 0.001 eV^{-2} 以下の値が得られ、条件式(1)を満足していないことが判った。

【0095】次に、上述の発光体の薄膜を用いた発光体デバイスについて、電界発光素子と有機固体レーザの例について説明する。

【0096】(電界発光素子)本発明の電界発光素子の構造は図4に示すように、ガラス基板11上に順次、ITO12、PVK13、溶液E薄膜14、Mg15およびAl16の各層が積層して形成されている。なお、PVK13はバッファ層である。

【0097】この電界発光素子の製作は、まず、表面にITO12の透明電極膜が形成されているガラス基板を洗浄する。次に、ITO12の上に50nmのPVK13の薄膜をスピコートにより形成する。その上に、

(実施例4)で説明したように、溶液A1.25gにDs₃を2.5g添加し1週間攪拌した後、溶液Bを0.25gずつ1.0g添加した。得られた溶液をPVKのジクロロベンゼン1%溶液5gに徐々に添加した溶液Eを用いてスピコートにより、100nmの溶液E薄膜14による発光層を形成した。さらに、その上に電極としてMg15を10nm、続いて、Al16を100nmそれぞれ蒸着した。

【0098】この電界発光素子に、12Vの電圧を印加して電流を流したところ、波長が約230nm付近の紫外線発光が観察された。

【0099】(有機固体レーザ)本発明の有機固体レーザの構成は図5に示すように、ガラス基板21の上に順次DBR(SiO₂分布ブラッグ反射器)22、溶液E薄膜23およびメタルミラー24の各層が形成されている。

【0100】この有機固体レーザの製作は、ガラス基板上に、DBR22とAl/Mgのメタルミラー24からなるマイクロキャビティ構造に挟まれた、厚さ100nmの溶液E薄膜23からなる発光層を形成した。溶液E薄膜23はDBR22上にスピコートで形成している。

【0101】この発光層を波長280nmの紫外線で光励起すると、波長が約230nmのレーザ発振が観察された。

【0102】これらの発光デバイスは、特に、発光の短波長化により、光ディスク等の書き込みと再生に関わる記録媒体の記憶容量の大容量化に寄与することができる。

【0103】また、赤外光を可視光に変換するなどして、太陽電池の増感作用や光センサーなどの性能向上に大幅な寄与をすることができる。

【0104】

【発明の効果】本発明によれば、高い量子効率で短い波長の光を放出する発光超微粒子含有ナノカプセル粒子で

ある発光体粒子が得られる。また、それらをコロイド液、粉末、フィルム等各種の形態として用いることができる。

【0105】さらに本発明の発光体粒子を用いることにより、良好な光特性を示す高い性能を有する光電子デバイス、光記録デバイス、光通信デバイス、光スイッチデバイスおよびセンサ等の発光体デバイスが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の発光体粒子の模式図。

*

* 【図2】溶液Ds2の光吸収スペクトルと波長280nmの紫外光で励起したときの蛍光スペクトルのグラフ。

【図3】溶液Xの光吸収スペクトルと波長180nmの紫外光で励起したときの蛍光スペクトルのグラフ。

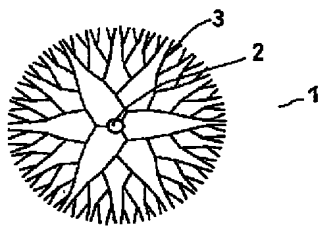
【図4】本発明の電界発光素子の構成模式図。

【図5】本発明の有機固体レーザの構成模式図。

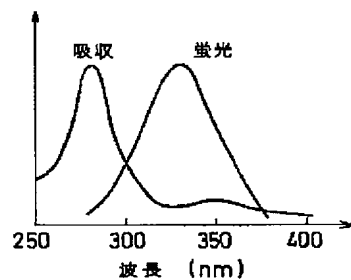
【符号の説明】

1…発光体粒子、2…発光体、3…有機化合物

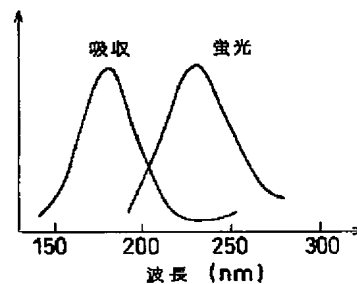
【図1】



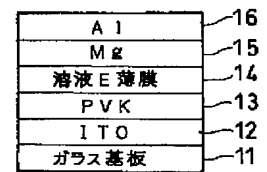
【図2】



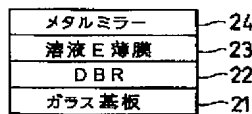
【図3】



【図4】



【図5】



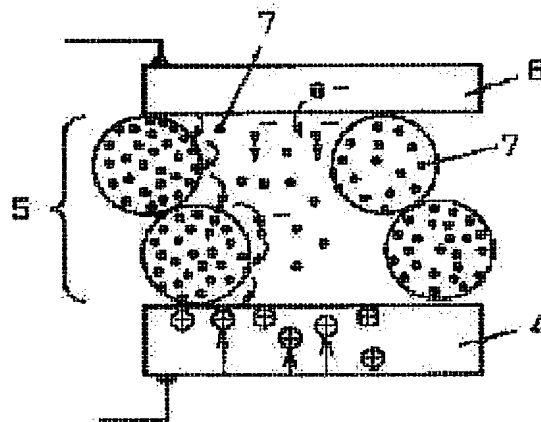
フロントページの続き

(72)発明者 後河内 透
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB11 DA02 EA03 EB00
4H001 CA01 CA02 CC13 CF01 XA08
XA16 XA30 XA31 XA33 XA34
XA48 XA49 XA51 XA52 XA80

ELECTROLUMINESCENT DEVICE**Publication number:** JP11162641 (A)**Publication date:** 1999-06-18**Inventor(s):** KISHIMOTO YOSHIO**Applicant(s):** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**Classification:****- international:** *H01L51/50; H01S3/16; H05B33/12; H05B33/14; H01L51/50; H01S3/16; H05B33/12; H05B33/14; (IPC1-7): H05B33/14; H01S3/16***- European:****Application number:** JP19970325737 19971127**Priority number(s):** JP19970325737 19971127**Abstract of JP 11162641 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new electroluminescent device with lower electric field strength and excellent luminous brightness by composing an element of a new principle. **SOLUTION:** In this electroluminescent device, a π electron conjugate molecule 7 which has a fluorescent segment and can accept both an electron and a positive hole is vaporized, or/and an ultra fine particle containing the molecule is floated, to stay between a pair of electrodes comprising a transparent electrode 4 and a thin cold cathode 6 in a sealed container, the π electron conjugate molecule 7 is charged through discharging between both electrodes 4, 6 under an electric field, and is made to emit fluorescent light by recombination of the charges of the π electron conjugate molecule. Thereby, a new electroluminescent device with lower electric field strength and excellent luminous brightness can be obtained. Devices with various structures to emit a laser beam are included in this electroluminescent device.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-162641

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月18日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

A

H 0 1 S 3/16

H 0 1 S 3/16

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平9-325737

(22) 出願日

平成9年(1997)11月27日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 岸本 良雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

(54) 【発明の名称】 電場発光デバイス

(57) 【要約】

【課題】 新たな原理の素子を構成することにより電界強度がより低く発光輝度が優れる新規な電場発光デバイスを提供することを目的とする。

【解決手段】 封止された容器内の、透明陽極3と薄膜冷陰極6よりなる一対の電極間に、蛍光性セグメントを有し電子及び正孔の両方の受容可能なパイ電子共役分子7を気化、または／およびその分子を含有する超微粒子を浮遊させて存在させ、電界下で前記両電極間の放電を介してパイ電子共役分子7を帯電させ、パイ電子共役分子7の電荷の再結合により蛍光発光させてなる電場発光デバイスより構成され、電界強度がより低く発光輝度が優れる新規な電場発光デバイスが得られる。本発明の電場発光デバイスには、レーザー光を発光するデバイスも含まれる。

